

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-008542

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

---

(21)Application number : 03-220744

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1991

(72)Inventor : WATANABE KAZUO  
OKAMOTO TOSAKU

---

(30)Priority

Priority number : 03 98767    Priority date : 30.04.1991    Priority country : JP

---

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an overcoat type thermal recording material having excellent printability and excellent in preservability such as solvent resistance, oil resistance or plasticizer resistance and recording running properties.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a recording layer containing at least a color former and a developer is provided on a support and an overcoat layer is further provided on the recording layer, at least a polyurethane ionomer and polyvinyl alcohol with a saponification value of 85% or more are added to the overcoat layer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3008309

[Date of registration] 03.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-8542

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-220744	(71)出願人	000192682 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号
(22)出願日	平成3年(1991)8月30日	(72)発明者	渡辺 一生 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
(31)優先権主張番号	特願平3-98767	(72)発明者	岡本 東作 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
(32)優先日	平3(1991)4月30日	(74)代理人	弁理士 蓮見 勝
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【目的】優れた印刷適性を有し、しかも耐溶剤性、耐油性及び耐可塑性等の保存性、及び記録走行性に優れたオーバーコートタイプの感熱記録体を提供する。

【構成】支持体上に、少なくとも発色剤と呈色剤を含有する記録層を設け、該記録層上にさらにオーバーコート層を設けてなる感熱記録体において、該オーバーコート層中に少なくともポリウレタンアイオノマーと鹼化度が85%以上のポリビニルアルコールを含有せしめる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくとも発色剤と呈色剤を含有する記録層を設け、該記録層上にさらにオーバーコート層を設けてなる感熱記録体において、該オーバーコート層中に少なくともポリウレタンアイオノマーと鹼化度が85%以上のポリビニルアルコールを含有せしめたことを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】ポリウレタンアイオノマー100重量部に対してポリビニルアルコールを100～500重量部の割合で使用した請求項1記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録体に関し、特に記録像の保存性や記録走行性に優れ、しかも印刷適性の良い感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】発色剤と呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両物質を反応させて記録像を得るようにした感熱記録体は良く知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトでかつその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず中広い分野において使用されている。

【0003】例えばその利用分野の1つとして、小売店等のPOS (point of sales) 用ラベルに使用されるケースが増大している。しかし、発色系に無色又は淡色の塩基性染料と酸性物質との組み合わせを用いた感熱記録体では、耐指紋性、耐溶剤性等に難があり、記録層上に人の皮脂あるいは溶剤が接触すると記録濃度の低下を招いたり、地肌カブリと称する不要な発色を生じる欠点がある。また、このような発色系で構成された感熱ラベルを、スーパーマーケット等のPOSシステムに適用した場合、ラベルは水、ラップ類、油などに触れることが多く、結果的にその影響で感熱ラベルの記録像(印字)が褪色する欠陥が認められる。そのため、感熱記録体には耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性を備えていることが要求される。

【0004】また最近、感熱記録体に、凸版、グラビア、オフセットなどの方式により印刷を施すことが盛んになっており、印刷適性にも優れた性能が要求されている。従来から、記録像の保存性を改良するために、感熱記録層上にフィルム形成能を有し耐薬品性のある樹脂の水性エマルジョンを塗布する方法(特開昭55-128347号公報)やポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物を塗布する方法(実開昭56-125354号公報)等が提案されている。しかし、従来提案されている方法では、改良に伴って記録走行性が低下する等の新たな欠点が付随したり、保存性の改良効果が必ずしも充分ではなく、また印刷適性についても不十分なものであった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き難点が解消され、極めて優れた記録走行性及び保存性を有し、しかも印刷適性にも優れた感熱記録体を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、少なくとも発色剤と呈色剤を含有する記録層を設け、該記録層上にさらにオーバーコート層を設けてなる感熱記録体において、該オーバーコート層中に少なくともポリウレタンアイオノマーと鹼化度が85%以上のポリビニルアルコールを含有せしめたことを特徴とする感熱記録体である。

## 【0007】

【作用】本発明において感熱記録層を構成する発色系については特に限定されるものではなく、感熱ヘッドからの熱エネルギーにより呈色反応を起こすような組み合わせなら何れも使用可能であり、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし有機の酸性物質との組み合わせ、ステアリン酸第二鉄等の高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組み合わせや、ジアゾニウム化合物、カプラー化合物及び熱溶融時に塩基性雰囲気呈する化合物の組み合わせ等が例示される。しかし、本発明のオーバーコート層は、特に塩基性染料と酸性物質を組み合わせた発色系に適用すると、その特性が遺憾無く発揮され、しかも記録適性の極めて優れた感熱記録体を得られるため、とりわけ好ましい。かかる無色ないし淡色の塩基性染料としては各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

【0008】3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-メチルピロール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジベンジルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-7-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)

3

-7-アザフタリド、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、N-ブチル-3- {ビス[4-(N-メチルアニリノ)フェニル]メチル}カルバゾール等のトリアリールメタン系染料、  
 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、  
 N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、  
 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリル-p-トルエンスルフィン酸エステル等のジフェニルメタン系染料、  
 3, 3-ビス[1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド、  
 3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、  
 3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等のジピニルフタリド系染料、  
 3, 7-ビス(ジエチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノオキサジン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、  
 p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、  
 3-メチルスピロジナフトピラン、  
 3-エチルスピロジナフトピラン、  
 3-フェニルスピロジナフトピラン、  
 3-ベンジルスピロジナフトピラン、  
 3-メチルナフト(6'-メトキシベンゾ)スピロピラン、  
 3-プロピルスピロジベンゾピラン、  
 ジ-β-ナフトスピロピラン、  
 3-メチル-ジ-β-ナフトスピロピラン等のスピロ系染料、  
 ローダミン-B-アニリノラクタム、  
 ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、  
 ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクタム等のラクタム系染料、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、  
 3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、  
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(N-アセチル-N-メチルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(N-β-クロロエチル-N-メチルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-ジエチルアミノフルオラン、  
 4-ベンジルアミノ-8-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、  
 3-[4-(4-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ]-7-クロロ-6-メチルフルオラン、  
 8-[4-(4-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ]ベンゾ[a]フルオラン、  
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フ

4

エニルアミノフルオラン、  
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、  
 3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシ-フェニルアミノ)フルオラン、  
 3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、  
 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、  
 3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-メチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-エチル-N-シクロペンチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-[N-(3-エトキシプロピル)-N-メチルアミノ]-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-[N-エチル-N-(3-エトキシプロピル)アミノ]-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-[m-(トリフルオロメチル)フェニルアミノ]フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、  
 3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、  
 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-フェニルアミノフルオラン、  
 3-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)-7-メチルフルオラン、  
 3-(N-シクロペンチル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 2, 2-ビス[4-[6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ[フタリド-3, 9'-キサンテン]-2'-イルアミノ]フェイル]プロパン等のフルオラン系染料、  
 3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、  
 3-ジエチルアミノ-6-(N-アリル-N-メチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミ

ノ) フタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ) スピロ [フルオレン-9, 6'-6' H-クロメノ (4, 3-b) インドール]、3, 6-ビス(ジメチルアミノ) -3'-メチルスピロ [フルオレン-9, 6'-6' H-クロメノ (4, 3-b) インドール]、3, 6-ビス(ジエチルアミノ) -3'-メチルスピロ [フルオレン-9, 6'-6' H-クロメノ (4, 3-b) インドール] 等のフルオレン系染料等。勿論、これらの染料に限定されるものではなく、必要に応じて二種以上の染料の併用も可能である。

【0009】また、上記の如き塩基性無色染料と接触して呈色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば、活性白土、酸性白土、アタパルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、4-ヒドロキシアセトフェノール、4-tert-オクチルカテコール、2, 2'-ジヒドロキシジフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、ヒドロキノ、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ヒドロキノモノベンジルエーテル、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体等のフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-( $\alpha$ -メチルベンジル) サリチル酸、3-クロル-5-( $\alpha$ -メチルベンジル) サリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) サリチル酸、3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩等の有機酸性物質等が例示される。勿論、これらの酸性物質に限定されるものではなく、また、必要に応じて二種類以上の酸性物質を併用することもできる。

【0010】酸性物質の使用量については、必ずしも限定するものではないが、一般に塩基性染料100重量部に対して100~700重量部、より好ましくは150~400重量部の酸性物質が配合される。

【0011】また、本発明の感熱記録体においては、必要に応じて各種公知の増感剤を併用することもでき、例えば下記の化合物等が挙げられる。カブロン酸アミド、カプリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルシン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アニリド、N-メチルオレイン酸アミド、ベンズアニリド、リノール酸アニリド、N-エチルカプリン酸アミド、N-ブチラウリン酸アミド、N-オクタデシルアセトアミド、N-オレインアセトアミド、N-オレイルベンズアミド、N-ステアリルシクロヘキシルアミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、ヤシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド類、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸等のヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、1-(2-メチルフェノキシ)-2-(4-メトキシフェノキシ)エタン、パラベンジルビフェニル、1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンジルオキシナフタレン、ベンジル-4-メチルチオフェニルエーテル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸-ジ-p-クロルベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、及び各種公知の熱可融性物質等。これらの内でも1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、1-(2-メチルフェノキシ)-2-(4-メトキシフェノキシ)エタン、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジルエステルが増感効果の点で特に好ましい。また、増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤100重量部に対して400重量部以下程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0012】これらの物質を含む感熱記録層用塗液の調製方法は、一般に水を分散媒体とし、アトライター、ボールミル、サンドミル等を利用して湿式粉碎する方法の他、各化合物を、例えば熱や溶剤等で溶解せしめた後、

水中に分散させてエマルジョン化する方法等が挙げられる。湿式粉碎には各種の分散剤が使用でき、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、スルホン酸基を含有する酢酸ビニル系樹脂、澱粉類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の分散剤が挙げられる。

【0013】また感熱記録層中には、通常バインダー類が配合されるが、バインダー類としては例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシシル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂等が挙げられる。バインダー類は記録層の全固形分に対し好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%程度配合される。

【0014】更に、感熱記録層中には本発明の所望の効果を阻害しない範囲で各種公知の顔料が添加でき、例えば炭酸マグネシウム、カルサイト系軽質炭酸カルシウム、アラゴナイト系軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、スルフォアルミン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルカリ変成シリカ、カオリン、クレイ、タルク、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土等の無機顔料等やスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【0015】また、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の分散剤、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等を適宜添加することもできる。

【0016】記録層の形成方法については特に限定されず、例えばエアークリーフコーティング、バリバーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ピュアブレードコーティング、ショート・ドウェルコーティング、カーテン・コーティング、ダイ・コーティング等の適当な塗布方法により感熱記録層塗液を支持体に塗布

乾燥するなどして形成される。塗液の塗布量も特に限定されず、通常乾燥重量で2~12g/m<sup>2</sup>、好ましくは3~10g/m<sup>2</sup>程度の範囲で調節される。尚、支持体としては紙、プラスチックフィルム、合成紙等が適宜用いられる。

【0017】本発明の感熱記録体は、かくして得られた感熱記録層上に、樹脂成分としてポリウレタンアイオノマーと鹼化度85%以上のポリビニルアルコールを選択的に組合わせたオーバーコート層を設けたところに重大な特徴を有するものである。本発明で使用するポリウレタンアイオノマーは、従来の乳化剤等によりポリウレタン樹脂を水中に分散させたエマルジョンタイプとは異なり、イオン性を有するウレタン樹脂、すなわちポリウレタンアイオノマーが有するイオン基により、乳化剤や有機溶剤を使用することなく、水中に溶解ないし極めて微細な粒子状に分散させたいいわゆるコロイド分散型の水性ウレタン樹脂である。

【0018】かかるポリウレタンアイオノマーは、オーバーコート層の樹脂成分として使用すると、印刷インキとの密着性に優れた被膜を形成し、印刷適性に優れた感熱記録体を得られるが、保存性の点では必ずしも充分ではない。しかし、このようなポリウレタンアイオノマーに、鹼化度85%以上のポリビニルアルコールを併用すると、保存性が極めて顕著に改善され、結果として印刷適性、保存性、記録走行性の何れにも優れた感熱記録体を得られるものである。なお、このような改善効果は、鹼化度が85%未満のポリビニルアルコールでは発揮されない。

【0019】上記ポリウレタンアイオノマーの具体的な例としては、例えば、大日本インキ化学社製のハイドランHWシリーズ、ハイドランAPシリーズ、第一工業製薬社製のスーパーフレックスシリーズ等が挙げられる。また本発明では、鹼化度が85%以上であれば、置換基を導入した変成ポリビニルアルコールも使用でき、例えば、アセトアセチル基変成ポリビニルアルコール、カルボキシシル基変成ポリビニルアルコール、ケイ素変成ポリビニルアルコール、スルホン酸変成ポリビニルアルコール、オレフィン変成ポリビニルアルコール、ニトリル変成ポリビニルアルコール、アミド変成ポリビニルアルコール、ピロリドン変成ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0020】尚、ポリウレタンアイオノマーと特定のポリビニルアルコールとの使用割合については特に限定するものではないが、ポリウレタンアイオノマー100重量部に対して20~500重量部、特に100~500重量部のポリビニルアルコールを使用するのが望ましい。またオーバーコート層中には、筆記性、印刷適性などをより向上させるため、例えば、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、クレイ、天然珪酸類、合成珪酸類、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸

化亜鉛、尿素ホルムアルデヒド樹脂粉末等の無機ないしは有機の顔料を添加してもよい。これらの顔料は過剰に添加すると印字濃度を低下させる恐れがあるので、その使用量はオーバーコート層全固形分の20~70重量%程度の範囲で調節するのが好ましい。

【0021】さらにオーバーコート層中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミド、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、シリコンオイル等の滑剤、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、ベンゾフェノン系またはトリアゾール系等の紫外線吸収剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料、さらにはグリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、ホウ酸、ミョウバン、塩化アンモニウム、アミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、アジリジン等の硬化剤などの各種助剤を適宜添加することもできる。

【0022】オーバーコート層を形成するための塗液は、一般に水性系塗液として調製され、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロールミル等の混合・攪拌機によって十分混合分散された後、各種公知の塗布装置により感熱記録層上に塗布される。かかるオーバーコート層用塗液の塗布量は特に限定されるものではないが、 $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では本発明の所望の効果を不得難く、また、 $20 \text{ g/m}^2$  を越すと記録濃度を著しく低下させる恐れがあるため、一般には乾燥重量で $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$  程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0023】本発明では、必要に応じて感熱記録層塗工後やオーバーコート層塗工後にスーパーキャレンダー処理を施し、画質や記録濃度をさらに向上させることもできる。なお、支持体として原紙を使用する場合、接着剤と白色顔料からなる下塗り層を設けて記録濃度、感度、保存性を高めることもできる。また、裏面からの油や可塑剤等の影響をなくすために接着剤と白色顔料からなるバックバリアー層を記録体裏面に設け保存性を一層高めることもできる。さらに、記録体裏面に粘着剤処理を施し、粘着ラベルに加工する等の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が適宜付加し得るものである。

#### 【0024】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、特に断らない限り例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

#### 【0025】実施例1

##### ① A液調製

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-

メチルー7-フェニルアミノフルオラン10部、1,3-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン25部、メチルセルロースの5%水溶液5部、及び水50部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が、 $3 \mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

##### ② B液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部、及び水25部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が、 $3 \mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

#### 【0026】③ 記録層の形成

A液90部、B液40部、20%酸化澱粉水溶液50部、水10部を混合、攪拌し塗液とした。得られた塗液を $58 \text{ g/m}^2$ の原紙に、乾燥後の塗布量が $6 \text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥して感熱記録体を得た。

#### ④ オーバーコート層の形成

感熱記録層上に、ポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-30, 大日本インキ化学社製, 濃度20%)75部、ポリビニルアルコール(商品名:PVA117, クラレ社製, 鹼化度98%)の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液(商品名:ハイドリンZ-7, 中京油脂製, 濃度30%)16.7部、及び水300部を混合して得た塗液を乾燥後の塗布量が $3 \text{ g/m}^2$ となるように塗布、乾燥し、更にスーパーキャレンダーで平滑化処理してオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0027】実施例2

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-40, 大日本インキ化学社製, 濃度22%)68部、ポリビニルアルコール(商品名:PVA117)の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液(商品名:ハイドリンZ-7)16.7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0028】実施例3

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー(商品名:スーパーフレックス100, 第一工業製薬社製, 濃度30%)50部、ポリビニルアルコール(商品名:PVA117)の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液(商品名:ハイドリンZ-7)16.7部、及び水320部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0029】実施例4

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー(商品名:ハイドランAP-30)75部、ポリビニルアルコール(商品名:PVA217, クラレ社製, 鹼化度88%)の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液(商品名:ハイドリンZ-

7) 16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0030】実施例5

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー（商品名：ハイドランAP-30）75部、ポリビニルアルコール（商品名：PVA117）10%水溶液200部、水酸化アルミニウム（商品名：HAL-42、昭和軽金属社製）60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0031】実施例6

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー（商品名：ハイドランAP-30）75部、ケイ素変成ポリビニルアルコール（商品名：R-1130、クラレ社製、鹼化度98%）の10%水溶液200部、水酸化アルミニウム（商品名：HAL-42）60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0032】実施例7

焼成クレイ（商品名：アンシレックス、エンゲル・ハード社製）100部、スチレン・ブタジエン共重合ラテックス（商品名：L-1571、旭化成工業社製、濃度48%）25部、ポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製、鹼化度98%）の10%水溶液15部、及び水180部を混合して得た下塗り塗液を46g/m<sup>2</sup>の原紙に乾燥後の塗布量が6g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥した。上記下塗り原紙上に、実施例1と同様にして感熱記録層、オーバーコート層を設け感熱記録体を得た。

#### 【0033】実施例8

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー（商品名：ハイドランAP-30）75部、アセトアセチル基変成ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセフアイマーZ-200、日本合成化学社製）の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0034】比較例1

オーバーコート層として、ポリビニルアルコール（商品名：PVA117）の10%水溶液300部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にして

オーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0035】比較例2

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー（商品名：ハイドランAP-30）175部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0036】比較例3

オーバーコート層として、スチレン・ブタジエン共重合ラテックス（商品名：L-1571）31部、ポリビニルアルコール（商品名：PVA117）200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0037】比較例4

オーバーコート層として、ポリウレタンアイオノマー（商品名：ハイドランAP-30）75部、ポリビニルアルコール（商品名：SMR-20M、信越化学工業社製、鹼化度60%）の10%水溶液200部、カオリン60部、ステアリン酸亜鉛の水分散液（商品名：ハイドリンZ-7）16. 7部、及び水300部を混合して得た塗液を塗布、乾燥した以外は、実施例1と同様にしてオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

【0038】かくして得られた12種類の感熱記録体を感熱ファクシミリ（PANAFAX UF150）によって記録し、以下の評価を行い、その結果を表1に示した。

#### 【評価】

##### (1) 走行性（スティッキング特性）

PANAFAX UF150 で記録した時の走行性および記録時の騒音で評価した。

##### (2) 記録濃度

得られた記録像の濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、RD-100型）にて測定した。

##### (3) 耐溶剤性

記録面にエタノールを一滴たらし、カブリの状態を目視で評価した。

##### (4) 耐油性

記録像上に、サラダオイルを滴下し室内に1日放置した後、その褪色の程度を目視評価した。

##### (5) 耐可塑性

記録後の感熱記録体に、可塑性を含む塩化ビニリデンフィルムを重ねさせ、室内に3日放置した後、その褪色の程度を目視で評価した。

##### (6) 印刷適性

オフリン印刷機で印刷した時の、操業性、インキの定着性を評価した。

【0039】なお、走行性、耐溶剤性、耐油性、耐可塑性および印刷適性の評価基準は以下の通りとした。



〔評価基準〕

\*×：実用上問題あり

○：実用上問題なし

【0040】

△：実用上やや問題あり

\* 【表1】

	走行性	記録濃度	耐溶剤性	耐油性	耐可塑剤	印刷適性
実施例1	○	1.33	○	○	○	○
実施例2	○	1.32	○	○	○	○
実施例3	○	1.33	○	○	○	○
実施例4	○	1.34	○	○	○	○
実施例5	○	1.33	○	○	○	○
実施例6	○	1.32	○	○	○	○
実施例7	○	1.37	○	○	○	○
実施例8	○	1.32	○	○	○	○
比較例1	○	1.30	△	△	△	×
比較例2	○	1.32	△	△	△	○
比較例3	×	1.32	×	×	×	△
比較例4	△	1.31	×	×	×	○

【0041】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明

の感熱記録体は、記録走行性、保存性及び印刷適性の全てに優れた感熱記録体であった。